

5171620

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG VOM 25. MÄRZ 1973 FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/002931 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 41/06, C07B 37/02, C07C 67/04, 29/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006356

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2003 (17.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 290.6 29. Juni 2002 (29.06.2002) DE
103 12 829.8 22. März 2003 (22.03.2003) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RÖTTGER, Dirk [DE/DE]; Westerholter Weg 67, 45657 Recklinghausen (DE). JACKSTELL, Ralf [DE/DE]; Marienstrasse 13, 27472 Cuxhaven (DE). KLEIN, Holger [DE/DE]; Mozartstrasse 33, 18069 Rostock (DE). BELLER, Matthias [DE/DE]; Kliffstrasse 11, 18211 Nienhagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFINCHEMIE GMBH; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/002931 A1

(54) Title: METHOD FOR THE TELOMERISATION OF NON-CYCLIC OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TELOMERISATION VON NICHT CYCLISCHEN OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the telomeration of non-cyclic olefins, comprising at least two conjugated double bonds (I) or mixtures which contain said olefins, with nucleophiles (II). A metal-carbene complex is used as a catalyst.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) oder Mischungen, die solche Olefine enthalten, mit Nucleophilen (II), wobei als Katalysator ein Metall-Carben-Komplex verwendet wird.

Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) mit Nucleophilen (II) wobei
5 als Katalysator ein Metall-Carben-Komplex eingesetzt wird.

Unter Telomerisation wird im Rahmen dieser Erfindung die Umsetzung von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen (konjugierte Diene) in Gegenwart eines Nucleophils (Telogens) verstanden. Als Hauptprodukte werden dabei Verbindungen erhalten, die sich aus zwei
10 Äquivalenten des Dien und einem Äquivalent des Nucleophils aufbauen.

Die Produkte der Telomerisationsreaktion haben als vielseitig einsetzbare Vorstufen für Lösemittel, Weichmacher, Feinchemikalien und Wirkstoffvorprodukte technische Bedeutung. Die aus Butadien erhältlichen Verbindungen Octadienol, Octadienylether oder Octadienylester
15 sind potentielle Zwischenprodukte in Verfahren zur Darstellung von entsprechenden Alkenen.

Die Telomerisation von Dienen mit Nucleophilen ist eine technisch interessante Methode zur Veredelung von kostengünstigen, industriell verfügbaren Dienen. Von besonderem Interesse ist aufgrund der guten Verfügbarkeit die Verwendung von Butadien, Isopren oder von diese Diene
20 enthaltenden Cracker-Schnitten. Bis dato wird die Telomerisation von Butadien jedoch lediglich von der Firma Kuraray im Feinchemikalienbereich zur Synthese von 1-Octanol praktisch angewendet. Gründe, die den breiteren Einsatz von Telomerisationsprozessen verhindern, sind unter anderem mangelnde Katalysatoraktivitäten, Katalysatorproduktivitäten und Selektivitätsprobleme von Telomerisationskatalysatoren. Somit führen die bekannten
25 Telomerisationsprozesse zu hohen Katalysatorkosten und/oder Nebenprodukten, die eine großtechnische Realisierung verhindern.

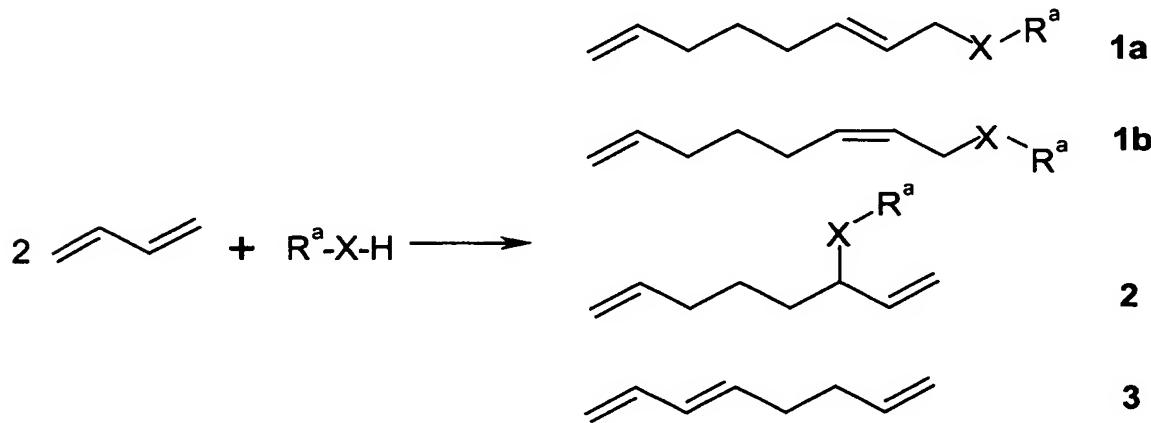
Als wirksame Katalysatoren für die Telomerisation haben sich unter anderem halogenfreie Palladium(0)- sowie Palladium(II)-Verbindungen erwiesen (A. Behr, in "Aspects of
30 Homogeneous Catalysis"; Herausgeber R. Ugo, D. Reidel Publishing Company, Doordrecht/Boston/Lancaster, 1984, Vol. 5, 3). Daneben wurden auch Verbindungen anderer Übergangsmetalle, wie z. B. Cobalt (R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T.N. Smith, J.

Chem. Soc., Perkin Trans. II 1975, 1133-1138), Rhodium, Nickel (R. Baker, D.E. Halliday, T.N. Smith, *J. Organomet. Chem.* 1972, 35, C61-C63; R. Baker, *Chem. Rev.* 1973, 73, 487-530; R. Baker, A.H. Cook, T.N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1974, 1517-1524.) und Platin, als Katalysatoren eingesetzt.

5

Die Telomerisation von Dienen ist in der Fachliteratur ausführlich beschrieben. Die oben genannten Katalysatoren liefern beispielsweise bei der Telomerisation von Butadien mit Methanol generell Gemische der aufgeführten Produkte **1a**, **1b**, **2**, **3** mit X = O, R^a = Me. Hauptprodukte sind dabei die gewünschten technisch wichtigen linearen Telomere **1a** und **1b**.

10. Jedoch entstehen signifikante Anteile des verzweigten Telomers **2** und von 1,3,7-Octatrien **3**.



Weiterhin entstehen 4-Vinyl-1-cyclohexen (Diels-Alder-Produkt des Butadiens) in variablen

15. Ausbeuten sowie - in der Regel in nur geringen Mengen – weitere Nebenprodukte. Dieses Spektrum von Produkten findet man generell auch bei Einsatz anderer Nucleophile mit aktiven H-Atomen, wobei an Stelle der Methoxygruppe die entsprechenden Reste des jeweiligen Nucleophils treten.

20. Die signifikante Bildung der genannten Nebenprodukte ist ein weiterer Grund, der eine Umsetzung eines wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahrens außerordentlich schwierig macht. So konnten, obwohl die Telomerisation von Butadien mit Methanol bereits von mehreren Firmen intensiv bearbeitet und patentiert wurde, die oben genannten Probleme nicht befriedigend gelöst werden.

In einem von Dow Chemical in WO 91/09822 im Jahr 1989 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren mit Palladiumacetylacetonat/Triphenylphosphan als Katalysator wurden Katalysatorproduktivitäten (turnover numbers) bis zu 44000 erzielt. Allerdings sind die Chemoselektivitäten bei derartigen Katalysatorumsatzzahlen für das Zielprodukt 1 < 85 %.

5

National Distillers and Chem. Corp. (US 4,642,392, US 4,831,183) beschrieben 1987 ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Octadienylethern. Dabei wurde das Produktgemisch destillativ vom Katalysator (Palladiumacetat / 5 Äq. Triphenylphosphan) abgetrennt, der in Tetraglyme gelöst zurückbleibt. Der Katalysator kann bis zu zwölfmal 10 wiederverwendet werden, wobei jeweils Phosphan ergänzt wird. Der Startansatz lieferte den linearen Ether allerdings in nur 57 % Ausbeute (entspricht TON 2000). Das n/iso-Verhältnis von Produkt 1 zu Produkt 2 beträgt in diesem Fall nur 3.75 : 1. In einem weiteren Patent von National Distillers wurde das Produktgemisch durch Extraktion mit Hexan von der Reaktionslösung abgetrennt. Die Telomerisation wurde dabei in Dimethylformamid oder 15 Sulfolan mit dem Katalysatorgemisch Palladim(II)acetat / 3 Äq. Triphenylphosphin-monosulfonat durchgeführt. Der erste Ansatz lieferte das lineare Telomer mit einer TON von 900. Die Selektivität bezüglich des linearen Alkohols betrug geringe 40 %.

Auch längerketige primäre Alkohole wie Ethanol, Propanol und Butanol (J. Beger, H. Reichel, 20 *J. Prakt. Chem.* 1973, 315, 1067) bilden mit Butadien die entsprechenden Telomere. Allerdings ist die Katalysatoraktivität der bekannten Katalysatoren hier noch geringer als in den oben genannten Fällen. So wurden unter identischen Reaktionsbedingungen [Pd(acetylacetonat)₂ / PPh₃ / Butadien / Alkohol = 1 : 2 : 2000 : 5000; 60 °C / 10 h] die Telomere von Methanol mit 88 % Ausbeute, diejenigen von Propanol mit 65 % Ausbeute und 25 von Nonanol nur noch mit 21 % Ausbeute gebildet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die bekannten Palladiumphosphankatalysatoren für Telomerisationsreaktionen von Butadien mit Alkoholen keine befriedigenden Selektivitäten von > 95 % Chemo- und Regioselektivität erreicht werden, um ein ökologisch vorteilhaftes 30 Verfahren zu erzielen.

Carbonsäuren sind wie Alkohole geeignete Nucleophile in Telomerisationsreaktionen. Aus

Essigsäure und Butadien erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden Octadienylderivate **1a**, **1b** und **2** mit R^a = Me-CO, X = O (DE 2 137 291). Das Verhältnis der Produkte **1/2** kann über die Liganden am Palladium beeinflusst werden (D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* 1973, 49, 473). Mit Triphenylphosphin als Ligand wurde ein Verhältnis 4/1 erreicht, bei Einsatz von Tris(o-methylphenyl)phosphit konnte das Verhältnis auf 17/1 gesteigert werden. Andere Carbonsäuren wie Pivalinsäure, Benzoësäure oder Methacrylsäure, aber auch Dicarbonsäuren lassen sich ebenfalls mit Butadien umsetzen.

Shell Oil hat aufbauend auf die Telomerisation von konjugierten Dienen mit Carbonsäuren ein Verfahren zur Herstellung von α -Olefinen in der US 5 030 792 beschrieben.

Telomerisationsreaktionen, bei denen Wasser als Nucleophil eingesetzt wird, sind unter anderem von der Firma Kuraray intensiv untersucht worden (US 4 334 117, US 4 356 333, US 5 057 631). Dabei werden Phosphine, meistens wasserlösliche Phosphine, oder Phosphoniumsalze (EP 0 296 550) als Liganden eingesetzt. Der Einsatz von wasserlöslichen Diphosphinen als Ligand wird in WO 98/08 794 beschrieben, DE 195 23 335 offenbart die Umsetzung von Alkadienen mit Wasser in Gegenwart von Phosphonit oder Phosphinit-liganden.

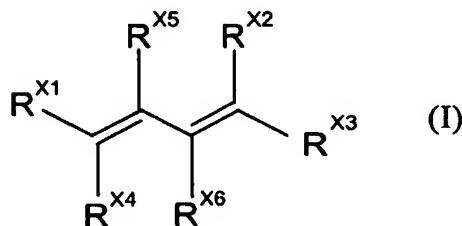
Die Telomerisation von Butadien mit Nucleophilen, wie Formaldehyd, Aldehyden, Ketonen, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Sulfinsäuren, β -Ketoestern, β -Diketonen, Malonsäureestern, α -Formylketonen und Silanen ist ebenfalls beschrieben.

Der größere Teil der Arbeiten zur Telomerisation wurde mit Butadien durchgeführt. Die Reaktion ist aber auch auf andere Diene mit konjugierten Doppelbindungen anwendbar. Diese kann man formal als Derivate des Butadiens betrachten, in dem Wasserstoffatome durch andere Gruppen ersetzt sind. Technisch bedeutsam ist vor allem Isopren. Da Isopren im Gegensatz zum Butadien ein unsymmetrisches Molekül ist, kommt es bei der Telomerisation zur Bildung von weiteren Isomeren (J. Beger, Ch. Duschek, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* 1973, 315, 1077 - 89). Das Verhältnis dieser Isomeren wird dabei erheblich durch die Art des Nucleophils und auch die Wahl der Liganden beeinflusst.

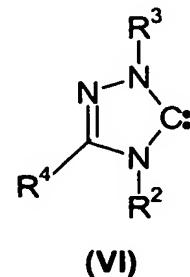
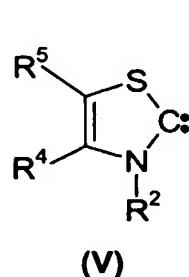
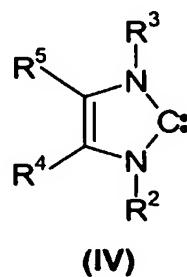
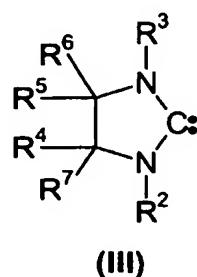
Aufgrund der genannten Bedeutung der Telomerisationsprodukte und den Problemen des derzeitigen Stands der Technik, besteht ein großer Bedarf nach neuen Katalysatorsystemen für Telomerisationsreaktionen, die mit einer hohen Katalysatorproduktivität für die großtechnische Durchführung geeignet sind und die Telomerisationsprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit
5 liefern.

Überraschender Weise wurde gefunden, das Telomerisationsreaktionen eines nicht cyclischen Olefins mit einem Nucleophil durch Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems und bestimmten Carbenliganden mit hohen Umsätzen und Selektivitäten katalysiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur katalytischen Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, insbesondere nicht cyclische Olefine der Formel (I)



mit mindestens einem Nucleophil,
15 wobei als Katalysator Komplexe eingesetzt werden, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und mindestens einen Carbenligand nach einer der allgemeinen
20 Formeln



enthalten, mit

$R^{x_1}, R^{x_2}, R^{x_3}, R^{x_4}, R^{x_5}, R^{x_6}$: gleich oder verschieden, H, lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische aliphatische oder aromatische Gruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

5

$R^2; R^3$: gleich oder verschieden a) lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,
oder b) substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen
oder c) mono- oder polycyclischer, substituierter oder unsubstituierter Heterocyclus mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe N, O, S

10

15

R^4, R^5, R^6, R^7 : gleich oder verschiedenen Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH₂, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)₂-, -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)₂-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂, wobei die Alkylgruppen 1 - 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und die Reste R^4 und R^5 auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können,

20

mit der Maßgabe, das in Kombination mit Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems R^2 und/oder R^3 die Bedeutung c) hat.

R^2 und R^3 stehen insbesondere für einen mono- oder polycyclischen Ring, der mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält und gegebenenfalls weitere Substituenten ausgewählt aus den Gruppen -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -Aryl-, -Alkyl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH₂, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)₂-, -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)₂-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂

aufweist. Die Alkylgruppen weisen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf. In dem Fall, das Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems verwendet wird, weist einer oder beide Liganden R² und R³, diese Bedeutungen auf.

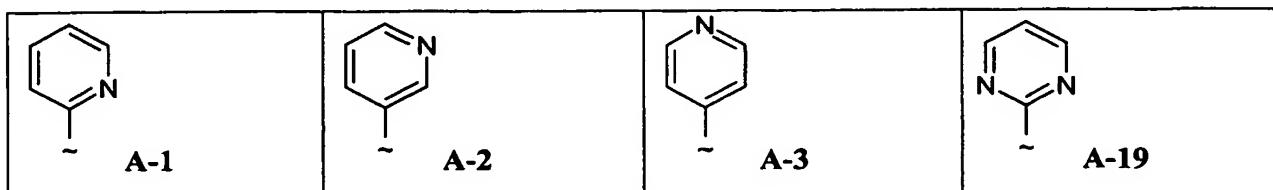
- 5 Die Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und/oder R⁷ können jeweils gleich oder verschieden sein und mindestens einen Substituenten aus der Gruppe -H, -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -COO-Aryl, -OCO-Alkyl, -OCO-Aryl, -OCOO-Alkyl, -OCOO-Aryl, -CHO, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -Aryl, -Alkyl, -Alkenyl, -Allyl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -NH₂, -NH(Alkyl), -N(Alkyl)₂, -NH(Aryl), -N(Alkyl)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂ aufweisen, wobei die
- 10 Alkylgruppen 1 bis 24, bevorzugt 1 bis 20, die Alkenylgruppen 2 bis 24, die Alylgruppen 3 bis 24 und die mono- oder polycyclischen Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten.

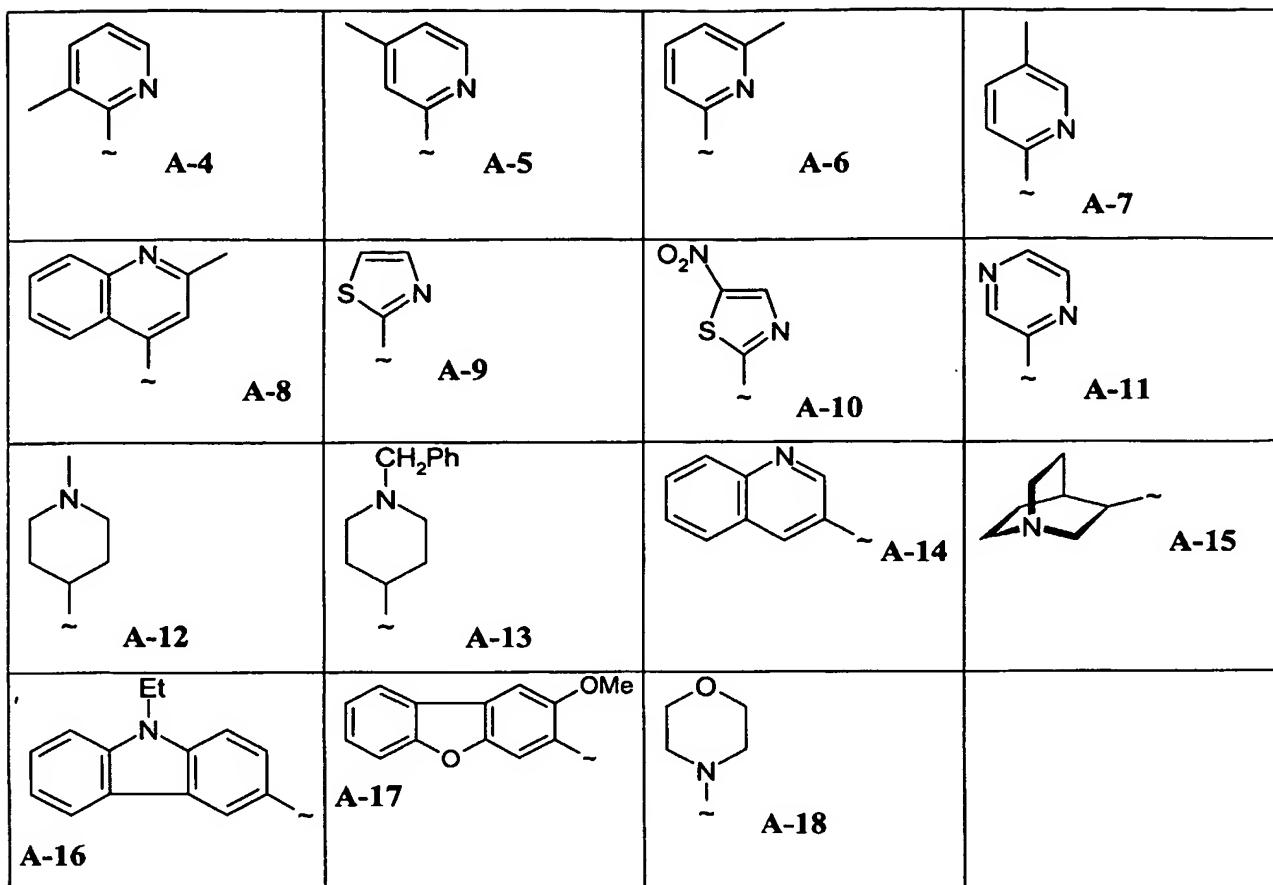
Die Reste R⁴ bis R⁶ können z. B. über (CH₂)- oder (CH)-Gruppen miteinander kovalent verknüpft sein.

15

Substituenten mit aciden Wasserstoffatomen können an Stelle der Protonen auch Metall- oder Ammoniumionen aufweisen.

- 20 Die Reste R² und R³ stehen unter anderem für mono- oder polycyclische Ringe, die mindestens ein Heteroatom enthalten. Dies sind beispielsweise Reste, die sich von fünf- und sechsgliedrigen Heteroalkanen, Heteroalkenen und Heteroaromaten wie 1,4-Dioxan, Morpholin, γ -Pyran, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Imidazol, Thiazol und Oxazol ableiten. In der nachfolgenden Tabelle sind konkrete Beispiele für derartige Reste R² und R³ wiedergegeben. Darin bezeichnet ~ jeweils den Anknüpfungspunkt
- 25 zum Fünfring-Heterozyklus.





Im Rahmen dieser Erfindung werden unter Carbenliganden sowohl freie Carbene, die als Ligand fungieren können, als auch an Metall koordinierte Carbene verstanden.

5 Geeignete Metalle können z. B. Pd, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, oder Pt sein.

In der Telomerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle nicht cyclischen Olefine mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel (I), insbesondere 10 von 1,3-Butadien und Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) bevorzugt. Dabei können sowohl die reinen Diene als auch Mischungen, die diese Diene enthalten, eingesetzt werden.

Als 1,3-Butadien/Isopren enthaltende Mischungen kommen vorzugsweise Mischungen von 1,3-Butadien oder Isopren mit anderen C₃-, C₄-Kohlenwasserstoffen und/oder 15 C₅-Kohlenwasserstoffen zum Einsatz. Solche Mischungen fallen beispielsweise bei

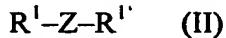
Spalt(Crack)-Prozessen zur Produktion von Ethen an, in denen Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG (liquified petroleum gas), NGL (natural gas liquid) usw. umgesetzt werden. Die bei diesen Prozessen als Nebenprodukt anfallenden C₄-Schnitte enthalten je nach Crack-Verfahren unterschiedliche Mengen an 1,3-Butadien. Typische 1,3-Butadienkonzentrationen im 5 C₄-Schnitt, wie sie aus einem Naphtha-Steamcracker erhalten werden, liegen bei 20 bis 70 % 1,3-Butadien.

Die C₄-Komponenten n-Butan, i-Butan, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und i-Buten, die ebenfalls in diesen Schnitten enthalten sind, stören die Umsetzung im Telomerisationsschritt 10 nicht oder nur unwesentlich.

Diene mit kumulierten Doppelbindungen (1,2-Butadien, Allen usw.) und Alkine, insbesondere Vinylacetylen, können hingegen als Moderatoren in der Telomerisationsreaktion wirken. Es ist daher vorteilhaft, die Alkine und ggf. das 1,2-Butadien vorher zu entfernen (z. B. gemäß DE 15 195 23 335). Dies kann, falls möglich, über physikalische Verfahren wie Destillation oder Extraktion erfolgen. Auf chemischem Weg können die Alkine über Selektivhydrierungen zu Alkenen oder Alkanen und die kumulierten Diene zu Monoenen reduziert werden. Verfahren für derartige Hydrierungen sind Stand der Technik und zum Beispiel in WO 98/12160, EP-A-0 273 900, DE-A-37 44 086 oder US 4 704 492 beschrieben.

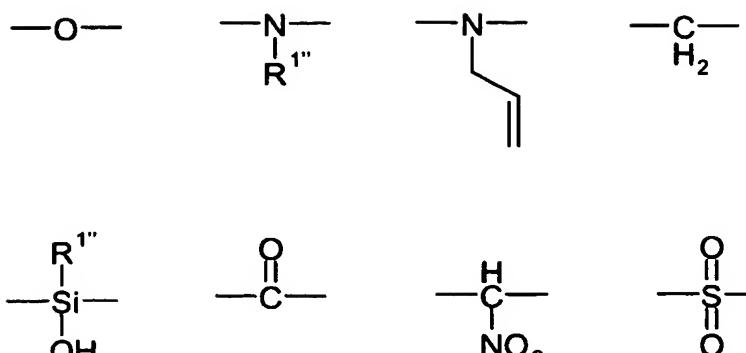
20

Als Nukleophil werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Verbindungen der Formel (II)



eingesetzt wird, mit

25 Z gleich O, N(R^{1''}), N(CH₂CH=CH₂), C(H₂), Si(R^{1''})(OH), C=O, C(H)(NO₂) oder S(O₂), also

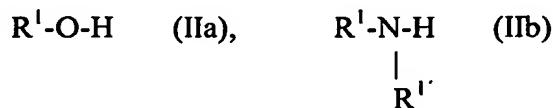


und R' , R'' oder R''' gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,

- 5 Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste R' , R'' über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können, wobei R' und R'' gleich oder unterschiedlich substituiert sein können, z. B. mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -CO-Alkyl, -Aryl, -Alkyl, -COO-Aryl, -CO-Aryl, -O-Alkyl, -O-CO-Alkyl, -N-Alkyl₂, -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂. Die Alkylgruppen an den
- 10 Substituenten weisen vorzugsweise 1 bis 24 und die Arylgruppen an den Substituenten weisen vorzugsweise 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Nucleophil (II) Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)

15



- 20 eingesetzt,

wobei R' , R'' jeweils gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste R' , R'' über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

25

R' und R'' können gleich oder unterschiedlich substituiert sein, z. B. mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -CO-Alkyl, -Aryl,

-Alkyl, -COO-Aryl, -CO-Aryl, -O-Alkyl, -O-CO-Alkyl, -N-Alkyl₂, -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃, -NO₂. Die Alkylgruppen weisen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf.

5 Als Nucleophile werden bevorzugt alle Verbindungen eingesetzt, die der allgemeinen Formel (II) genügen. Beispiele für Telogene nach der allgemeinen Formel (II) sind

- Wasser,
- Alkohole und Phenole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Allylalkohol, Butanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isononanol, Benzylalkohol, Cyclohexanol,
- 10 Cyclopentanol, 2-Methoxyethanol, Phenol oder 2,7-Octadien-1-ol
- Dialkohole wie zum Beispiel Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol und 1,3-Butandiol
- Polyole wie zum Beispiel Glycerin, Glucose, Saccharose,
- Hydroxyverbindungen wie zum Beispiel α -Hydroxyessigsäureester
- 15 - Carbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäure, Propansäure, Butansäure, Isobutansäure, Benzoësäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure,
- Ammoniak,
- primäre Amine wie zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin,
- 20 Octylamin, 2,7-Octadienylamin, Dodecyclamin, Anilin, Ethylenediamin oder Hexamethylenediamin
- sekundäre Amine wie Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Bis(2,7-Octadienyl)amin, Dicyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin oder Hexamethylenimin

25

Telogene, die selbst über eine Telomerisationsreaktion erhalten werden können, können direkt eingesetzt oder aber in situ gebildet werden. So kann beispielsweise 2,7-Octadien-1-ol aus Wasser und Butadien in Anwesenheit des Telomerisationskatalysators in situ gebildet werden, 2,7-Octadienylamin aus Ammoniak und 1,3-Butadien usw.

30

Besonders bevorzugt eingesetzte Telogene sind Wasser, Methanol, Ethanol, n-Butanol, Allylalkohol, 2-Methoxyethanol, Phenol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Glucose,

Saccharose, Essigsäure, Butansäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, Ammoniak, Dimethylamin und Diethylamin.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Anwesenheit eines Lösungsmittels 5 durchgeführt.

Als Lösemittel findet im Allgemeinen das eingesetzte Nucleophil Verwendung, wenn es bei Reaktionsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Es können jedoch auch andere Lösemittel eingesetzt werden. Die eingesetzten Lösemittel sollten dabei weitgehend inert sein. Bevorzugt 10 wird der Zusatz von Lösemitteln bei Einsatz von Nucleophilen, die unter Reaktionsbedingungen als Feststoffe vorliegen oder bei Produkten, die unter den Reaktionsbedingungen als Feststoffe anfallen würden. Geeignete Lösemittel sind unter anderem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel C₃–C₂₀-Alkane, Mischungen niederer Alkane (C₃–C₂₀), Cyclohexan, Cyclooctan, 15 Ethylcyclohexan, Alkene und Polyene, Vinylcyclohexen, 1,3,7-Octatrien, die C₄-Kohlenwasserstoffe aus Crack-C₄-Schnitten, Benzol, Toluol und Xylol; polare Lösemittel wie zum Beispiel tertiäre und sekundäre Alkohole, Amide wie zum Beispiel Acetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Ketone wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon und Diethylketon; 20 Carbonssäureester wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Ether wie beispielsweise Dipropylether, Diethylether, Dimethylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, Alkyl- und Arylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol und Polyethylenglycol und andere polare Lösemittel wie zum Beispiel Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Wasser. Auch Ionische Flüssigkeiten, beispielsweise 25 Imidazolium oder Pyridiniumsalze, können als Lösemittel eingesetzt werden.

Die Lösemittel kommen allein oder als Mischungen verschiedener Lösemittel bzw. Nucleophile zum Einsatz.

30 Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 10 und 180 °C, bevorzugt zwischen 30 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100 °C. Der Reaktionsdruck beträgt 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 120 bar, besonders bevorzugt 1 bis

64 bar und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 bar.

Essentiell für das erfindungsgemäße Verfahren ist, dass die Telomerisationsreaktion mit Katalysatoren auf Basis von Metall-Komplexen mit Carbenliganden nach den allgemeinen 5 Formeln (III) bis (VI) durchgeführt wird.

Beispiele für Carbenliganden, die den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) entsprechen, und Komplexe, die derartige Liganden enthalten sind zum Teil in der Fachliteratur bereits beschrieben (W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2257; *Angew. Chem. Int. 10 Ed. Engl.* 1997, 36, 2162; W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Advances in Organometallic Chemistry*, 2001, Vol. 48, 1-69; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, 100, 39-91).

Für Carbenliganden und Komplexe, die heterocyclische Substituenten tragen, sind allerdings 15 nur wenige Beispiele bekannt (J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, *Organometallics* 2000, 19, 5113).

Das Katalysatormetall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems kann auf verschiedene Weisen in den Prozess eingebracht werden.

- a) Als Metall-Carbenkomplexe
- 20 b) In Form von Precursoren, aus denen *in situ* die Katalysatoren gebildet werden.

Zu a)

Metall-Carbenkomplexe sind in der Fachliteratur beschrieben (vgl. W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162; 25 W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Advances in Organometallic Chemistry*, 2001, Vol. 48, 1-69; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, 100, 39-91; J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, *Organometallics* 2000, 19, 5113) und auf verschiedenen Wegen erhältlich. Beispielsweise können die Komplexe durch Anlagerung von Carbenligand an Metallverbindungen gebildet werden. Dies kann unter Erweiterung der Ligandensphäre 30 erfolgen oder unter Aufbrechen von Brückenstrukturen. Oftmals können aus einfachen Verbindungen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems, wie Salzen oder Metallkomplexen (Acetate, Acetylacetonate, Carbonyle usw.) durch Umsetzung mit den Carbenliganden

Metallverbindungen nach der allgemeinen Formel I erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Austausch von am Zentralmetall koordinierten Liganden durch die Carbenliganden. Dabei werden schwächer koordinierende Liganden (z. B. Solvensmoleküle) durch die Carbenliganden verdrängt.

5

Im Rahmen dieser Erfindung werden bevorzugt Metall-Carben-Komplexe nach der allgemeinen Formel

[L_aM_bX_c] [A]_n (VII)

10

eingesetzt,

in der M für Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente steht, X an das Metallatom gebundene ein- oder mehrzählige geladene oder ungeladene Liganden bedeutet und

15 A für ein einfache geladenes Anion oder das chemische Äquivalent eines mehrfach geladenen Anions steht, L für einen oder mehrere Liganden der Formeln III bis VI steht, b eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, a eine ganze Zahl von 1 bis 4 x b, c = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 x b und n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

20 Die Gruppe A steht bevorzugt für Halogenid-, Sulfat-, Phosphat-, Nitrat-, Pseudohalogenid-, Tetraphenylborat-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, und Carboxylat-Ionen, unter den zuletzt genannten bevorzugt das Acetat-Ion, ferner für Metallkomplex-Anionen, beispielsweise Tetrachloropalladat, Tetrachloroaluminat, Tetrachloroferrat(II), Hexafluoroferrat(III), Tetracarbonylcobaltat.

25

Die ein oder mehrzähligen Liganden, die in den Komplexen des Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt neben den Carbenliganden enthalten sein können, sind in der allgemeinen Formel (VII) als X wiedergegeben. X steht für Wasserstoff oder das Wasserstoff-Ion, Halogene oder Halogen-Ionen, Pseudohalogenide, Carboxylat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Amidreste, Alkoholatreste,

30 Acetylacetonatrest, Kohlenmonoxid, Alkylreste mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, Isonitrile, Stickstoffliganden (beispielsweise Stickstoffmonoxid, Nitrile, Amine, Pyridine), Monoolefine, Diolefine, Alkine, Allylgruppen,

Cyclopentadienylgruppen, π -Aromaten und Phosphorliganden, die über das Phosphoratom koordinieren. Bei den Phosphorliganden handelt es sich bevorzugt um Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, wie Phosphine, Phosphite, Phosphonite, Phosphinites. Sind mehrere Liganden X im Metallkomplex vorhanden, können diese gleich oder verschieden sein.

5

Tragen die Substituenten der Carbenliganden nach den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) funktionelle Gruppen, können diese ebenfalls an das Metallatom koordinieren (chelatisierende Koordination, in der Literatur auch als hemilabile Koordination beschrieben (J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, Organometallics 2000, 19, 5113)).

10

Zu b)

Die Metall-Carbenkomplexe werden *in situ* aus Vorstufen und Carbenligand bzw. einer Carbenligandenvorstufe gebildet.

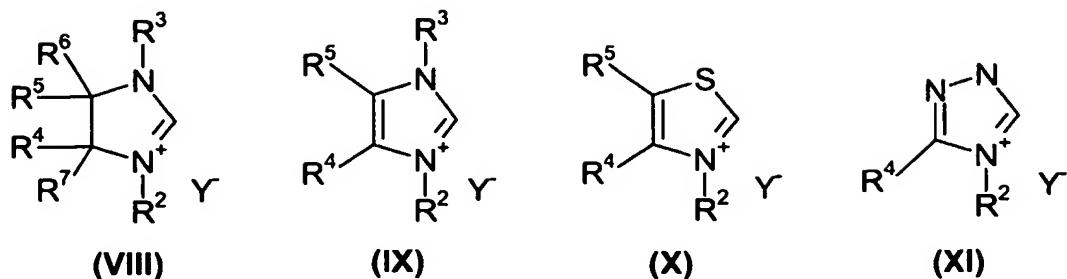
15 Als Vorstufen für die Metallkomplexe der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems kommen beispielsweise Salze oder einfache Komplexverbindungen der Metalle in Frage, beispielsweise Metallhalogenide, Metallacetate, Metallacetylacetone, Metallcarbonyle.

Zur näheren Erläuterung seien einige konkrete Beispiele für Palladiumverbindungen angeführt:

20 Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II)bromid, Lithiumtetrachloropalladat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(0)-dibenzylidenaceton-Komplexe, Palladium(II)-propionat, Palladium(II)chloridbisacetonitril, Palladium(II)-bistriphenylphosphandichlorid, Palladium(II)chloridbisbenzonitril, Bis(*tri*-*o*-tolylphosphin)palladium(0). Analoge Verbindungen der anderen Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems können ebenso 25 eingesetzt werden.

Die Carbene nach den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) werden in Form freier Carbene oder als Metallkomplexe eingesetzt oder *in situ* aus Carbenvorstufen erzeugt.

30 Als Carbenvorstufen eignen sich beispielsweise Salze der Carbene gemäß den allgemeinen Formeln (VIII) bis (XI),



wobei R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 die bereits genannten Bedeutungen haben und Y für eine einfache geladene anionische Gruppe oder entsprechend der Stöchiometrie anteilig für eine mehrfach 5 geladene anionische Gruppe steht.

Beispiele für Y sind Halogenide, Hydrogensulfat, Sulfat, Phosphat, Alkoholat, Phenolat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Borate, Hydrogencarbonat, Carbonat, Alkylcarboxylate, Arylcarboxylate.

10

Aus den Salzen der Carbene können die entsprechenden Carbene, gegebenenfalls unter Umsetzung mit einer zusätzlichen Base, freigesetzt werden. Als Basen eignen sich beispielsweise Metallhydride, Metallalkoholate, Carbonylmallate, Metallcarboxylate, Metallamide oder Metallhydroxide.

15

Die Konzentration des Katalysators, formal angegeben in ppm (Masse) an Katalysatormetall bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt 0.01 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt 0.5 bis 100 ppm, besonders bevorzugt 1 bis 50 ppm.

20 Das Verhältnis [Mol/Mol] von Carben zu Metall beträgt 0.01 : 1 bis 250 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 100 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 50 : 1. Neben den Carbenliganden können noch weitere Liganden, beispielsweise Phosphorliganden wie Triphenylphosphin, in der Reaktionsmischung vorliegen.

25 Aufgrund der Katalysatoraktivitäten und -stabilitäten ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, extrem kleine Mengen an Katalysator zu verwenden. Neben einer Verfahrensführung, bei der der Katalysator wiederverwendet wird, wird so auch die Option

eröffnet, den Katalysator nicht zu recyceln. Beide Varianten sind in der Patentliteratur bereits beschrieben (WO 90/13531, US 5 254 782, US 4 642 392).

Oftmals ist es vorteilhaft, die Telomerisationsreaktion in Gegenwart von Basen durchzuführen.

5 Bevorzugt werden basische Komponenten mit einem pK_b -Wert kleiner 7, insbesondere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Amine, Alkoholate, Phenolate, Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze eingesetzt.

Als basische Komponente sind beispielsweise geeignet Amine wie Trialkylamine, die
10 alicyclisch oder/und offenkettig sein können, Amide, Alkali- oder/und Erdalkalisalze aliphatischer oder/und aromatischer Carbonsäuren, wie Acetate, Propionate, Benzoate bzw. entsprechende Carbonate, Hydrogencarbonate, Alkoholate von Alkali- und/oder Erdalkalielelementen, Phosphate, Hydrogenphosphate oder/und Hydroxide bevorzugt von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Cäsium, Ammonium- und
15 Phosphoniumverbindungen. Bevorzugt sind als Zusatz Hydroxide der Alkali- und Erdalkalielelemente und Metallsalze des Nucleophils nach der allgemeinen Formel (II).

Im allgemeinen wird die basische Komponente zwischen 0.01 Mol-% und 10 Mol-% (bezogen auf das Olefin), bevorzugt zwischen 0.1 Mol-% und 5 Mol-% und ganz besonders bevorzugt
20 zwischen 0.2 Mol-% und 1 Mol-% eingesetzt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis [Mol/Mol] zwischen eingesetztem Dien und Nucleophil 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 10 bis 2 : 1.

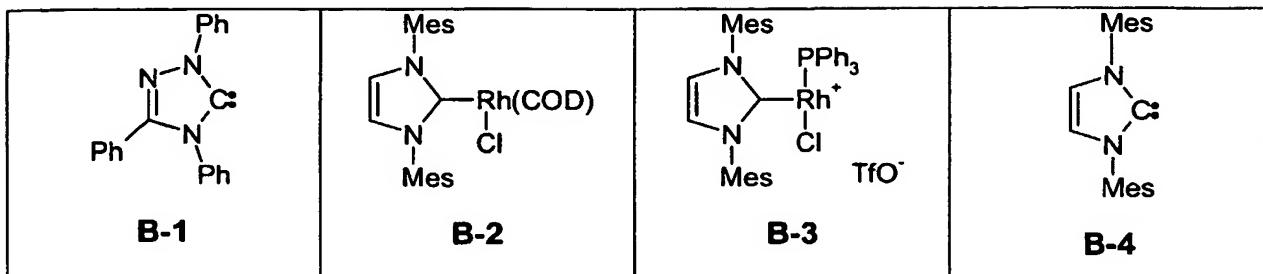
25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden und ist nicht auf den Einsatz bestimmter Reaktortypen begrenzt. Beispiele für Reaktoren, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann, sind Rührkesselreaktor, Rührkesselkaskade, Strömungsrohr und Schlaufenreaktor. Auch Kombinationen verschiedener Reaktoren sind
30 möglich, beispielsweise ein Rührkesselreaktor mit nachgeschaltetem Strömungsrohr.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne den Schutzbereich der

Patentanmeldung zu beschränken.

Beispiele



5

Mes = Mesetyl (2,4,6-Trimethylphenyl); COD = 1,5-Cyclooctadien; die Bindung des heterocyclischen Carbenliganden an das Metall wird in Anlehnung an die Fachliteratur in Form einer Einfachbindung, nicht als Doppelbindung, dargestellt; TfO⁻ = Trifluormethansulfonat

10 **Beispiel 1 – Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol**

In einem 3-Liter Autoklav (Firma Büchi) wurden 211 g entgastes Methanol, 589 g 1,3-Butadien, 1.20 g Natrimhydroxid, 50 g Cyclooctan (interner GC Standard) und 0.50 g 4-t-Butylcatechol unter Schutzgas vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. 0.0494 g Palladiumacetyletonat und 0.1078 g der Verbindung 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-

15 1H-1,2,4-triazolin (aus der sich unter Abspaltung von Methanol das Carben **B-1** bilden kann) wurden separat unter Schutzgas in 48.4 g entgastem Methanol gelöst. Die Reaktion wurde durch Zugabe dieser Lösung (aus einer Druckbürette) in den Autoklaven gestartet und der Reaktionsverlauf durch gaschromatographische Analyse von regelmäßig entnommenen Proben verfolgt. Nach 180 Minuten waren 18 % des Butadiens umgesetzt, die Selektivität der Reaktion

20 zum 2,7-Octadienyl-1-methylether betrug nach gaschromatographischer Analyse > 96.8 %.

Beispiel 2

Synthese des Komplexes **B-2**: 60 mg [Rh(COD)Cl]₂ (M = 493.08 g/mol) werden in 2 ml THF (Tetrahydrofuran) gelöst und unter Rühren mit 76 mg des Carbens **B-4** (M = 304.3 g/mol), 25 gelöst in 1 ml THF, bei Raumtemperatur versetzt. Die Lösung wird 3 h gerührt, das THF im Vakuum entfernt, der Niederschlag in CH₂Cl₂ gelöst und filtriert. Das CH₂Cl₂ wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die

Ausbeute beträgt 82 % (110 mg, M = 550.97 g/Mol).

Beispiel 3

Synthese des Komplexes **B-3**: 113.6 mg **B-2** (0.21 mmol, M = 550.97 g/mol), in 5 ml THF
5 gelöst, werden mit 53 mg AgOTf (0.01 mmol, M = 256.94 g/Mol) und 57 mg PPh₃ (0.21 mmol, M = 262.28 g/ Mol), gelöst in 10 ml THF, bei RT versetzt. Das ausfallende AgCl wird abfiltriert und das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das CH₂Cl₂ im Vakuum teilweise entfernt. Der Komplex wird aus wenig CH₂Cl₂ durch Zugabe von Pentan ausgefällt, abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum
10 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 171.8 mg, 90 % (M = 926.88 g/Mol).

Beispiele 4 und 5

Allgemeine Arbeitsvorschrift: zur Telomerisation von Butadien mit Methanol:

In einem 100-ml-Schlenkrohr wird unter Schutzgas eine entsprechende Menge Katalysator in
15 16.1 g Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 1 Mol-% (bezogen auf die eingesetzte Menge an 1,3-Butadien) Natriummethylat (Base) und 5 ml Isooctan (interner GC Standard) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung in den evakuierten Autoklaven (100 ml Autoklav der Firma Parr) eingesaugt, der Autoklav auf T < -10 °C gekühlt und 13.6 g 1,3-Butadien einkondensiert (Mengenbestimmung durch Massenverlust in der Butadienvorratsflasche). Der
20 Autoklav wird auf Reaktionstemperatur erwärmt und nach 16 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nicht umgesetztes 1,3-Butadien wird in eine mit Trockeneis gekühlte Kühlgefalle zurückkondensiert. Der Reaktoraustrag wird gaschromatographisch analysiert.

Die Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol wurde entsprechend der allgemeinen
25 Arbeitsvorschrift mit den Komplexen B-2 und B-3 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 90 °C.

Als Hauptprodukt der Reaktion wurde 1-Methoxyocta-2,7-dien (n-Produkt) erhalten. Daneben wurde 3-Methoxyocta-1,7-dien (iso-Produkt), 1,3,7-Octatrien (OT), 1,7-Octadien (OD) und
30 Vinylcyclohexen (VCEN) gebildet.

Bspl. Nr.	MeOH : Butadien	Kat.	Rh [Mol-%]	Base [Mol-%]	n+iso [%]	n :iso [%]	OT+OD+VC H [%]	TON
4	1:2	B-2	0.021	1	4.6	97.7:2.3	2.4	219
5	1:2	B-3	0.021	1	1.1	95:5	2.7	52

n + iso = Ausbeute an n-Produkt und iso-Produkt

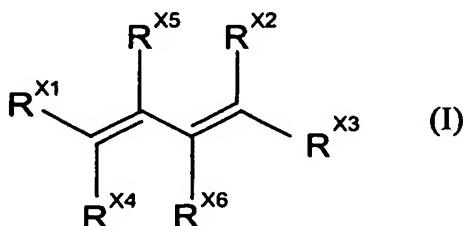
n : iso = Verhältnis von n-Produkt zu iso-Produkt

OT+OD+VCH = Ausbeute an 1,3,7-Octatrien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen (Summe)

TON = Turnover number

Patentansprüche:

1. Verfahren zur katalytischen Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I)

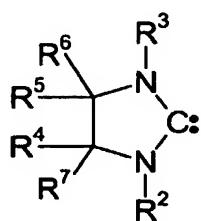


5

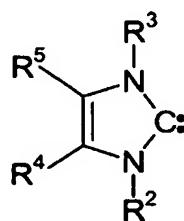
mit mindestens einem Nucleophil,

dadurch gekennzeichnet,

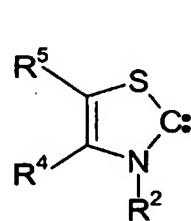
das als Katalysator Komplexe eingesetzt werden, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und mindestens einen Carbenligand nach einer der allgemeinen Formeln



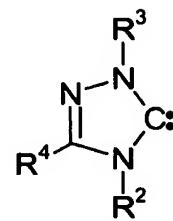
(III)



(IV)



(V)



(VI)

15 enthalten, mit

R^{x1}, R^{x2}, R^{x3}, R^{x4}, R^{x5}, R^{x6}: gleich oder verschieden, H, lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische aliphatische oder aromatische Gruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

20 R²; R³: gleich oder verschieden a) lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, oder b) substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische

Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen

oder c) mono- oder polycyclischer, substituierter oder unsubstituierter Heterocyclus mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe N, O, S

5

R^4, R^5, R^6, R^7 : gleich oder verschiedenen

Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Aryl, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH₂, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)₂- , -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)₂- , -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und die Reste R^4 und R^5 auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können,

10

15

mit der Maßgabe, das in Kombination mit Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems R^2 und/oder R^3 die Bedeutung c) hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

20

dass R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 oder R^7 jeweils gleich oder verschieden sind und mindestens einen Substituenten aus der Gruppe

-H, -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -COO-Aryl, -OCO-Alkyl, -OCO-Aryl, -OCOO-Alkyl, -OCOO-Aryl, -CHO, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -Aryl, -Alkyl, -Alkenyl, -Allyl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -NH₂, -NH(Alkyl), -N(Alkyl)₂, -NH(Aryl), -N(Alkyl)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂ aufweisen, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenylgruppen 2 bis 24, die Allylgruppen 3 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Nukleophil der Formel (II)



30

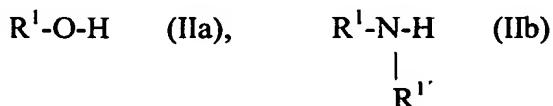
eingesetzt wird, mit

Z gleich O, N(R^{1''}), S(O₂), Si(R^{1''})(OH), C=O, C(H₂), C(H)(NO₂) oder N(CH₂CH=CH₂) und R¹, R^{1'} oder R^{1''} gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste R¹, R^{1'} über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können, wobei R¹ und R^{1'} gleich oder unterschiedlich substituiert sein können,

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Nucleophil Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)



eingesetzt werden,

wobei R¹, R^{1'} jeweils gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, einer Carboxylgruppe oder Arylgruppe bedeuten und die Reste R¹, R^{1'} über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Nucleophil Wasser, Alkohole, Phenole, Polyole, Carbonsäuren, Ammoniak und/oder primäre oder sekundäre Amine eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als nicht cyclisches Olefin (I) 1,3-Butadien oder Isopren eingesetzt wird.

30

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass als nicht cyclisches Olefin (I) 1,3-Butadien in Mischung mit anderen C₃-, C₄-

und/oder C₅-Kohlenwasserstoffen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass das Verfahren in einem Lösemittel durchgeführt wird, wobei als Lösemittel das Nucleophil (II) und/oder inerte organische Lösemittel eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Carbenligand zu Metall [Mol/Mol]

10 0,01 : 1 bis 250 : 1 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C41/06 C07B37/02 C07C67/04 C07C29/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JACKSTELL R ET AL: "A HIGHLY EFFICIENT CATALYST FOR THE TELOMERIZATION OF 1,3-DIENES WITH ALCOHOLS: FIRST SYNTHESIS OF A MONOCARBENE PALLADIUM(0)-OLEFIN COMPLEX" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 41, no. 6, 15 March 2002 (2002-03-15), pages 986-989, XP001111654 ISSN: 0570-0833 the whole document -----	1-9
P, X	WO 02 100803 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH ; WIESE KLAUS-DIETHER (DE); ROETTGER DIRK (DE)) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document -----	1-9

 Further documents are listed in the continuation of box C: Patent-family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 October 2003

Date of mailing of the International search report

28/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02100803	A 19-12-2002	DE WO 10128144 A1 02100803 A2	12-12-2002 19-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06356

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES
 IPK 7 C07C41/06 C07B37/02 C07C67/04 C07C29/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JACKSTELL R ET AL: "A HIGHLY EFFICIENT CATALYST FOR THE TELOMERIZATION OF 1,3-DIENES WITH ALCOHOLS: FIRST SYNTHESIS OF A MONOCARBENE PALLADIUM(0)-OLEFIN COMPLEX" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 41, Nr. 6, 15. März 2002 (2002-03-15), Seiten 986-989, XP001111654 ISSN: 0570-0833 das ganze Dokument	1-9
P,X	WO 02 100803 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH ; WIESE KLAUS-DIETHER (DE); ROETTGER DIRK (DE)) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) das ganze Dokument	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
20. Oktober 2003	28/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Janus, S.

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06356

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02100803	A 19-12-2002 DE WO	10128144 A1 02100803 A2	12-12-2002 19-12-2002